

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-119900

(43)Date of publication of application : 19.10.1978

(51)Int.Cl.

C07G 7/00

(21)Application number : 52-031166

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 23.03.1977

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASAYOSHI

(54) PREPARATION OF AQUEOUS SOLUTION OF HIGH VISCOSITY AND HIGH MOLECULAR  
WEIGHT KERATIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aq. solution of high viscosity and high molecular weight keratin suitable for manufacturing tough and flexible keratin membranes or keratin fibers by dissolving animal hairs or feathers in aq. solution of specific thioglycolates.

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭53-119900

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 G 7/00

識別記号

②日本分類  
16 F 7庁内整理番号  
6762-44

③公開 昭和53年(1978)10月19日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

④高粘度・高分子量ケラチン水溶液の製造方法

⑦発明者 吉川正義  
伊勢原市岡崎5252

②特 願 昭52-31166

⑦出 願 人 工業技術院長

②出 願 昭52(1977)3月23日

⑦指定代理人 東京工業試験所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高粘度・高分子量ケラチン水溶液の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

動物の毛ないし羽毛類を部分的に酸化処理されたチオグリコール酸塩水溶液にて処理することを特徴とする高粘度・高分子量ケラチン水溶液の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はケラチンを可溶化し高粘度・高分子量のケラチン水溶液を製造する方法に関するものである。

従来、ケラチンの水溶液は、動物の毛や羽毛類を還元剤や酸化剤の水溶液もしくはこれにアニオン界面活性剤や尿素のようなタンパク変性剤を加えた水溶液に溶解させ、得られた水溶液中から不溶残留物や可溶化に用いた還元剤、酸化剤、タンパク変性剤等を除去することにより製造されている。しかしながらこのような方法

で得られるケラチン可溶化物は分子量が小さく粘度が著しく低く製膜等が困難であるという欠点を有している。

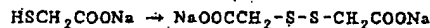
本発明者等は、先に、ケラチン可溶化物の製膜時に多価アルコール類、たとえばグリセリン、グリコール、もしくはポリエチレングリコールを加えることにより、容易にケラチン膜が得られることを知見したが、この方法によつてもケラチンの分子量を十分に高分子量化することはできない。

強靱にして柔軟性に富むケラチン膜やケラチン繊維を得るためには、高粘度・高分子量のケラチン水溶液を製造することが不可欠であり、本発明者等は容易な操作により高粘度・高分子量のケラチン可溶化物を製造しうる方法を確認すべく鋭意検討した結果、ここに効果の顕著な本発明に到達した。

即ち本発明は、動物の毛ないし羽毛類を部分的に酸化処理されたチオグリコール酸塩水溶液にて処理することによる高粘度・高分子量ケ

ラチン水溶液の製造方法を提供するものである。

本発明方法にあつてはチオグリコール酸塩水溶液を部分的に酸化処理して後毛や羽毛ケラチンの可溶化を行なうことを本質とするが、これはチオグリコール酸塩の一部がジチオグリコール酸塩に変換され、この混合成分が効果を発揮するのである。チオグリコール酸塩としてチオグリコール酸ナトリウムを例にその反応式を示すと、その一部が次のようにジチオグリコール酸ナトリウムになり、



この混合物水溶液での処理により、ケラチンのジサルファイド結合が適度に-SH基の状態となり可溶化され、さらに-SH基が酸化され易い性質を有するところから、可溶化されたケラチン分子中の-SH基が他のケラチン分子の-SH基と反応し高分子量化し、高粘度・高重合度のケラチン水溶液になるものと推測される。

化処理されたチオグリコール酸塩水溶液での毛、羽毛類の処理は通常液比1:10~100程度にて室温~80℃程度の加温下に振とうする等の手段によつて実施される。

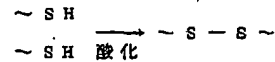
かくして容易に高粘度・高分子量のケラチン水溶液が得られるのであり、これを用いて強靱にして柔軟性に富むケラチン膜やケラチン繊維を得ることができる。

次に実施例によつて本発明方法を説明する。

#### 実施例1

白色レグホン種雌鶏の体部羽毛200g当りエタノール5Lを加えて室温で24時間抽出することを5回繰返し、次いでエーテル3Lを加えて24時間抽出した後風乾する、乾燥後更に蒸留水で水洗して風乾し精製して羽毛試料を得た。

この羽毛試料20gを各濃度のチオグリコール酸ソーダPH11.0の水溶液500ml(液比1:25)に高純度の気体酸素10L/分の流速でガラス製NO<sub>2</sub>直径3cmを用いて通気処理を30分間行なつた(この時PHはわずかに上昇する)還元剤水溶液



本発明方法における可溶化剤成分のチオグリコール酸塩としてはチオグリコール酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ塩が適宜好ましく用いられる。チオグリコール酸塩水溶液の部分酸化処理は該水溶液に空気、気体酸素、オゾン、過酸化水素等の酸化剤を通気ないし添加することにより容易に実施される。

部分酸化処理前のチオグリコール酸塩水溶液の濃度は0.1~0.5モル程度が好ましいが勿論これに限定されない。かかるチオグリコール酸塩水溶液の部分酸化は生成するジチオグリコール酸塩の濃度が0.0175~0.14モルになる程度であることが好ましいが勿論これに限定されない。部分酸化処理はたとえばチオグリコール酸塩水溶液を数日間自然放置するとか、空気や気体酸素を数時間ないし数十時間通気するとか3%過酸化水素水を部分酸化しうる程度の量添加する等により容易に実施される。このように部分酸

に羽毛を加え、50℃中で4時間振とう処理をして溶解性を調べた結果は、チオグリコール酸塩濃度が0.1~0.4モルのところで最大(85%)に溶解していた。0.2モルチオグリコール酸ソーダPH11.0 500mlにて羽毛20gを処理し遠心分離(10<sup>4</sup>g)し透析した後の固有粘度は1.35(100ml/g)であつた。

#### 実施例2

実施例1で調製された羽毛試料20gを用意し、濃度0.2モルチオグリコール酸ソーダ(PH11.0) 500ml(液比1:25)に空気をポンプでガラス製NO<sub>2</sub>直径3cmを用いて6L/分の流速で6時間通気処理をした後(PHが9.8~10に低下)に上記羽毛を加え、50℃中で4時間振とう処理をするとケラチンのジサルファイド結合は切断され-SH基の形で溶解してきた。不溶物を遠心分離(10<sup>4</sup>g)で分離し上澄液を得た。これを透析チューブ(内径214m/m)に入れて蒸留水を流して3日透析をした。透析中にケラチンのジサルファイド結合が起り不溶化するところで透析を中止し、チ

ープよりケラチン水溶液を取り出し0.710 m/mのスタンレー製フルイでろ別しケラチン水溶液を得た。このケラチン水溶液の粘度は窒素分析から1 ml中に全窒素 3.83 mgが含まれており用いた羽毛試料風乾物当り 65.87 mgが溶解されていた。また固有粘度は 1.62 の値で良好なケラチン水溶液を得た。

#### 実施例 3

チオグリコール酸は空気、酸素、オゾン、過酸化水素、過ギ酸其の他の酸化剤により容易に酸化されて、ジチオグリコール酸となる性質を持つていることから、実施例 1 で調製された羽毛の 20 g をとり、最終濃度が 0.2 モルチオグリコール酸ソーダ (PH 11.0) 500 ml (液比 1:25) に過酸化水素の 3 mg 水溶液 2 ml を混合した水溶液を加え 50℃ 中で 4 時間振とう処理を行なうと羽毛ケラチンは良く溶解をして粘度の高い高分子量状態のケラチン水溶液が得られた。

#### 実施例 4

実施例 1 で調製された羽毛試料の 20 g をとり、

0.2 モルチオグリコール酸ソーダ (PH 11.0) 500 ml (液比 1:25) の水溶液を 1 L ビーカー中に入れ自然放置を 0~7 日間行なつた後混合して 50℃ 中で 4 時間振とう処理後、不溶残留物を遠心分離器 (10<sup>4</sup> g) で 10 分間処理し、上澄液を得た。これを透析チューブ (直径 21.4 m/m) 中に入れて蒸留水を流して 3 日間透析を行なつた。これも還元剤が流出する速度に比例してケラチンの -SH 基が再結合をしてジサルファイドとなり不溶化してチューブ膜壁に現われてくるところで中止した。チューブより取り出したケラチン水溶液より生成した不溶物を 0.710 m/m のスタンレー製フルイでろ別し、ケラチン水溶液を得た。このケラチン水溶液の粘度は窒素分析から既々実施例 2 と同じ値にあり、しかも 25℃ における粘度も 5 日間自然放置したものは最大値に近い値 1.65 を示し、それ以上自然放置を増しても増大量はわずかであつた。このことはチオグリコール酸ソーダ溶液中に空気中の酸素の溶ける量が平行状態もしくは飽和状態 (溶媒に

より異なるが酸素が溶解するモル濃度は 10<sup>-2</sup> と云われる) となつてゐるためと思われる。

特許出願人 工業技術院長 篠田 雅 男  
指定代理人 東京工業試験所長 石 坂 誠 一